

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360020

研究課題名(和文)透明フレキシブルディスプレイの開発

研究課題名(英文)Development of transparent and flexible displays

研究代表者

種村 眞幸(Tanemura, Masaki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30236715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,800,000円、(間接経費) 4,740,000円

研究成果の概要(和文)：独自のイオン照射技術を用い、透明プラスチック基板表面上に可視光の波長以下のサイズのナノ突起群を室温形成することで、可視光透過率90%以上の透明フレキシブル電子放射源が実現された。この電子源に、酸化亜鉛系透明蛍光体膜を組み合わせることで、電界放射型透明ディスプレイを試作することができた。また、ナノ突起群先端に形成された触媒金属を含有したカーボンナノファイバーを用いて、その電子放射過程での、固相反応によるカーボンナノチューブ化等の結晶化の様子をその場透過電子顕微鏡観察することに初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Conical nanoprotuberances whose sizes are smaller than the wavelength of visible light were fabricated on transparent plastic substrates by ion irradiation method at room temperature. This nanostructured substrate acted as a transparent and flexible electron emitter whose transmittance is higher than 90% at the visible light region. By combining this emitter with a zinc oxide based transparent phosphor film, a transparent field emission display was demonstrated. In addition, the graphitization process, such as carbon nanotube formation, by solid phase reaction during the field emission process for catalyst metal included carbon nanofibers was first observed by in situ transmission electron microscopy.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：(分科)応用物理学・工学基礎 (細目)薄膜・表面界面物性

キーワード：ディスプレイ ナノ材料 トンネル現象 透明 フレキシブル イオン照射

1. 研究開始当初の背景

ユビキタス社会(高度情報化社会)即ち、あらゆる場所にディスプレイ、情報端末があり、誰でも必要な情報を必要な時に必要なだけ得ることができる社会の実現には、自由な形態が可能で、湾曲面にも対応でき、あるいは折りたたむことのできる、フレキシブルなディスプレイが必須である。他方、ヘッドアップディスプレイに代表されるように、透明なディスプレイもまた近未来のディスプレイの姿であり、例えば、車、航空機のフロントガラス、フルフェイスのヘルメットに使用することで、普段は透明で、必要に応じて緊急情報、地図などの情報を前方の風景に重ね合わせて表示することが可能となる。あるいはまた、手術部位にメスを入れるべきラインやその下の臓器の疾患情報を重畳して認識できれば、高度で安全な医療の提供が可能になるなど応用は無限である。即ち、次世代ディスプレイの完成形は、「透明でフレキシブルなディスプレイ」である。

フレキシブルディスプレイでは、有機 EL(エレクトロルミネッセンス)が有望とされるが、発光体が透明ではなく(通常は白濁)、透過率の高い透明性は望めない。かたやヘッドアップディスプレイでは、「ディスプレイ」とは称されるものの、コンバイナと呼ばれる透明膜の堆積したガラス上へ、多数のレンズを組み合わせて情報を投影する、いわばスクリーン(しかも単色)という実情である。従って、フレキシブル透明ディスプレイの実現には、従来の常識にはとらわれない、新たな発想に基づくアプローチが必要である。

2. 研究の目的

これまで我々は、イオンビーム手法を用いた独自のナノ材料室温作製技術を駆使し、イオン誘起カーボンナノファイバーの室温合成とそのフレキシブル電界電子放射ディスプレイへの応用研究を行ってきた。本研究はそれを更に発展させ、高透過率の、「フレキシブルで透明なディスプレイ」を開発する。課題は、可視光の波長以下のナノ突起のサイズの最適化、透過率を損なうことなく導電性を付与する技術の開発、透明蛍光体の開発である。本研究ではこれらの課題に取り組む。

3. 研究の方法

(1) 実験システム「フレキシブル透明材料作製システム」の設計・試作・調整: 現有イオン源を活用し、そこに各種ガス源等の追加改良を行うと共に、導電性制御、蛍光体開発を行うための成膜コンポーネントを有する、「フレキシブル透明材料作製システム」の設計・製作・調整を行う。

(2) ナノ突起サイズの最適化と導電性の付与

最適サイズの理論的導出: 電界電子放射(FE)素子では強い電界集中を実現するために突起構造を必要とする。他方、突

起構造は可視光の散乱要因となり、透明度の低下を招く。そこでシミュレーションにより、ナノ構造サイズと可視光透過率の関係を明らかにし、設計指針を得る。

最適イオン照射条件の確立: 上記の設計指針を実現し得るイオン照射条件を確立する。

ナノ突起の導電性制御: FEには導電性の突起が必要である。ナノ突起先端の鋭性を損なうことなく導電性を付与するための技術開発を行う。

(3) ディスプレイ素子の開発

透明蛍光体膜の開発: 電子線照射による可視光発光可能な透明蛍光体膜の開発を行う。

ディスプレイ素子の試作: 透明フレキシブル電子源と透明蛍光体膜を用いたディスプレイ素子の組み立て(試作)を行う。

4. 研究成果

(1) 実験システム「フレキシブル透明材料作製システム」の設計・試作・調整: 現有イオン源はカウフマン型イオン源である。このイオン源と各種ガス源、成膜コンポーネント、基板加熱ホルダーから成る、「フレキシブル透明材料作製システム」を完成させた。成膜コンポーネントには、真空アークを基本原理とするアークプラズマガンを採用した。蛍光体開発では基板加熱処理も必要となるが、基板加熱温度 1000 の設計値動作を確認した。

(2) ナノ突起サイズの最適化と導電性の付与 最適サイズの理論的導出

典型的なナノ構造である円錐状突起群を仮定し、種々のサイズ(底面、高さ)の円錐状突起群がガラス基板上に最密充填構造で配列している条件下で透過率のシミュレーションを行った。シミュレーションには、rigorous coupled-wave analysis (RCWA)法を用いた。透過率計算の典型的な例を図1に示す[1]。この計算では、円錐状突起の底面直径、高さが(a)何れも 600 nmの突起群、および(b)何れも 250 nmの突起群について、シミュレーションを行っている。

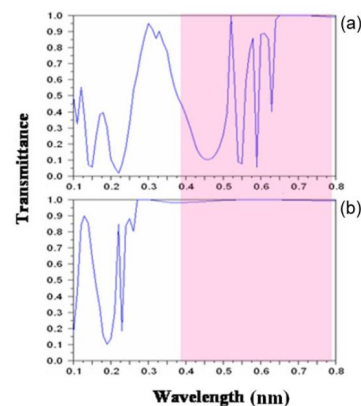


図1 透過率のシミュレーション結果
(a)突起サイズ 600 nm、(b)同 250 nm [1]

光の透過率はナノ突起のサイズに強く依存する。凡そ、可視光波長(380~780 nm)以下のサイズのナノ突起では、可視光領域の透過率がほぼ一定でほとんど散乱のない、可視光領域に透明なナノ突起付基板が実現できることが図1より明らかである。従って、サイズ 380 nm 以下のナノ突起の形成が設計指針となる。

最適イオン照射条件の確立

透明プラスチック基板上への Ar イオン照射によるナノ構造形成の典型的な例(原子間力顕微鏡 AFM 像)を図2に示す[1]。イオン照射時間の増加と共に、構造が大きくなるのがわかる。これらの試料に、極少量の白金を堆積させた後の可視光透過率と試料の外観を図3に示す。図3から、白金堆積後も、可視光全域で透過率 85% 程度以上のナノ突起の形成が可能であることがわかる。図4に、白金堆積後の FE 特性を示す。何れのサイズのナノ突起試料でも電子放射が認められ、可視光透過率の高い透明でフレキシブル電子源が可能であることが実証された[1]。

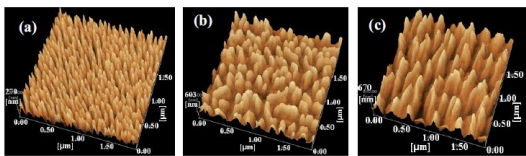


図2 (a)10秒、(b)20秒、(c)30秒間の Ar イオン照射後のプラスチック基板の AFM 像[1]

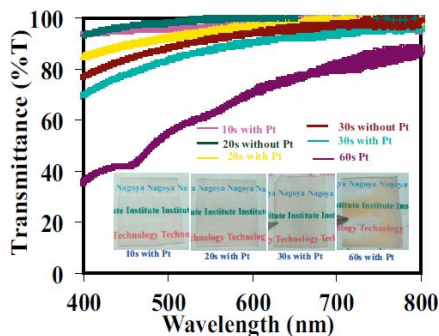


図3 可視光透過率[1]

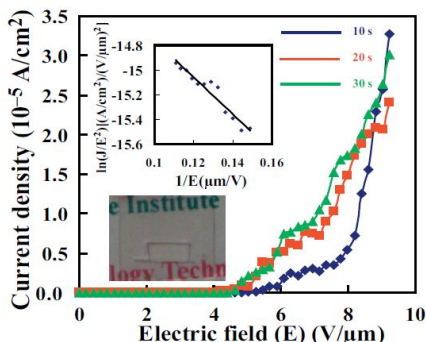


図4 FE 特性 (挿入写真は Ar イオン照射 30 秒試料の外観) [1]

Ar の他に、Ne、Xe を用いて透明プラスチック基板上への垂直方向からのイオン照射実験も行った。その結果、低質量イオン照射でナノ構造のサイズが大きくなる傾向にあること、イオン照射時間と共にサイズが大きくなる事が明らかになった。このことから、Ne イオン照射を用いれば、極短時間のイオン照射で望みのサイズのナノ突起の形成が可能であること結論された。

ナノ突起の導電性制御

上図3、4では、導電性付与のために金属(ここでは白金)を極薄く堆積させた。金属堆積の場合、良好な FE 特性を得るには金属の膜厚を厚くしなければならず、これは透過率の低下を招く。その解決法として、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)をナノ突起上に分散させた電子放射源を試みた。

Ne イオン 10 秒照射の後、0.5~1.5ml の SWCNT 分散液でコートしたナノ突起試料の可視光透過率を図5に示す、挿入図は、SWCNT(0.5ml)塗布後の走査電子顕微鏡(SEM)像である。SWCNT は突起の尾根に横たわるように分散している。比較のために、ナノ突起のないプラスチック試料に SWCNT を塗布した試料の結果も示してある。白金塗布に比較して、極めて高い(92%以上)可視光透過率を実現することが分かる。

図6にこれら試料の FE 特性を示す。良好な FE 特性である。挿入写真は透明 CaF 蛍光体を用いたディスプレイ素子試作品の発光の様子である。青色発光が明らかに確認され、ディスプレイ素子として機能することが実証された[2]。

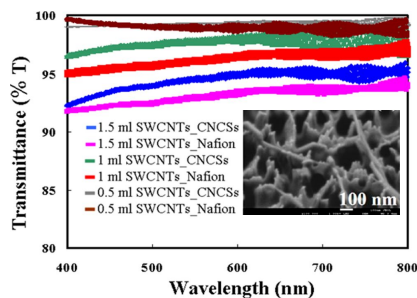


図5 SWCNT 分散ナノ突起の可視光透過率[2]

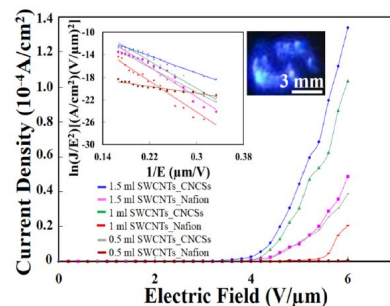


図6 SWCNT 分散ナノ突起透明電子源の FE 特性と青色発光の様子(発光体: CaF) [2]

上記は、ナノ構造体への後処理（金属膜堆積、SWCNT 塗布）による導電性制御である。これに対し、ナノ突起自身の結晶性を制御することで導電性を制御することを試みた。プラスチック基板でも、イオン照射条件次第では、突起先端にさらに1次元の細線様構造体が形成される。プラスチック試料の場合、その低導電性と電子線照射損傷が懸念されることから、透過電子顕微鏡(TEM)での結晶構造観察には適した材料とは言えない。そこで、円錐状突起先端にさらに1次元細線が成長するカーボンを試料に用い、結晶構造制御実験を行った。

試料には、特段の後処理を施すことなく、単に切断による小片化だけで TEM 装置への装着が可能な、グラファイト箔を用いた。このグラファイト箔の端面に、鉄、金などの金属元素を供給しつつ Ar イオン照射を行い、金属含有カーボンナノファイバー(CNF)を先端に頂く円錐状突起群を室温合成した。この金属含有 CNF が成長したグラファイト箔を、ピエゾ素子駆動のナノ探針電極（金被覆タングステン探針）を有する特型 TEM 試料ホルダーに装着し、TEM 内での FE 測定と結晶構造変化のその場同時観察を行った。

図7、8に鉄含有 CNF 試料の FE 測定前後の TEM 像をそれぞれ示す。図7から明らかのように、非晶質の炭素マトリックス中に、鉄微結晶が高密度に分散している（分散している黒っぽいコントラストの微結晶群が鉄である）。鉄微結晶は、CNF の部位によらず、全体に分散している。

鉄含有 CNF とナノ探針電極の距離を約 2.16 μm に保ち、TEM 観察を行いながら、徐々に CNF に電圧を印加し、電子放射させた。電流値約 1 μA での電子放射後の TEM 像を図8に示す。低倍率の TEM 像の比較からも、図7と図8の差異は歴然としている。電子放射前は CNF の全域に分散していた鉄微結晶が、電子放射後には円錐状突起の根本付近のみに、バーコードの様にまばらに認められるに過ぎない。CNF の大部分の領域には鉄微結晶は認められない。高倍率 TEM 像の比較から、電子放射後には鉄微結晶が結晶成長して粒径が増加していることが分かる。更に興味深いことに、図8(d)では、格子縞が確認され、非晶質 CNF が多層 CNT へと構造変化していることが分かる。TEM 内での固相反応による CNT 合成のその場観察である[3]。

図9に電子放射に伴う結晶構造変化の模式図を示す。鉄含有 CNF は、電子放射によって抵抗加熱される。これによって鉄微結晶が融合し、粒成長が生ずる。この時鉄微結晶の周囲を結晶化カーボンが覆う。更に電流を増加すると、エレクトロマイグレーションが生じ、鉄微粒子が電子流に推されるようにその方向に沿って移動する。その際、CNT 化を誘起する。電子流によって鉄微粒子は先端から放出され、その後瞬時に先端が閉じ CNT 化が完結する。

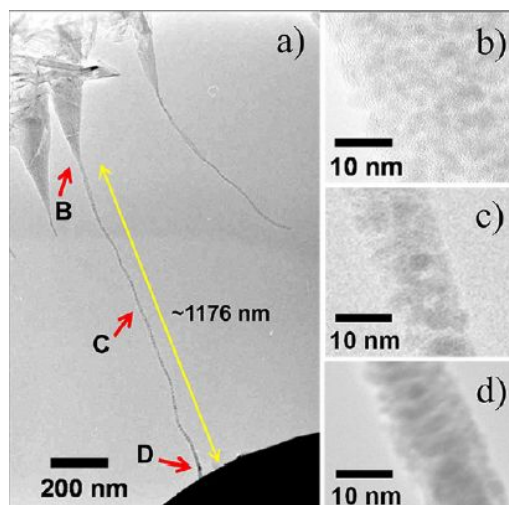


図7 鉄含有 CNF の TEM 像（電子放射前）(b) ~ (d)各部位の高倍率像[3]

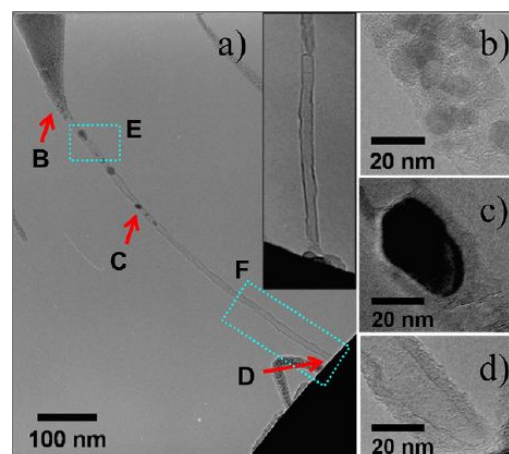


図8 鉄含有 CNF の TEM 像（電子放射後）(b) ~ (d)各部位の高倍率像[3]

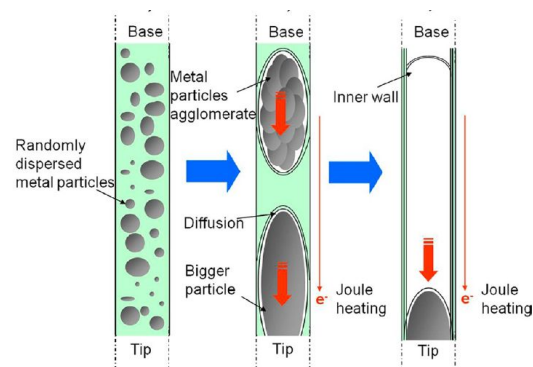


図9 電子放射時の CNT 化の模式図[3]

鉄含有 CNF の場合は CNT 化が生じたが、金含有 CNF の場合には、金微結晶の顕著な粒成長は認められず、電流による温度上昇で微結晶の蒸発が生じた。それに伴い、蒸発する微結晶を囲むように、湾曲したグラフェンが形成された[4]。このように、適当な金属を含有させ電子放射させることで、結晶構造制御が可能であった。この結晶構造の変化に伴い、電子放射特性も向上した。

(3)ディスプレイ素子の開発

透明蛍光体膜の開発

まずはガラス基板を用い、酸化亜鉛系の薄膜を堆積させた。酸化亜鉛は透明であることから、透明電子放射源としても利用が可能である[5]。酸化亜鉛中のドーパントを工夫することで、比較的低温(200℃)の成膜でも、可視光透過率(550 nmで測定)80%以上、シート抵抗約12 Ω/□の成膜も可能であった。これまでのCsV03蛍光体膜では、可視光透過率50%程度であったが、本開発酸化亜鉛系膜を蛍光体で用いることで透過率の大幅な向上が実現された。図10にドーパント量をわずかに変化した時の典型的な可視光透過率の例を示す。再現性良く高可視光透過率、低シート抵抗の膜が実現することが分かる。

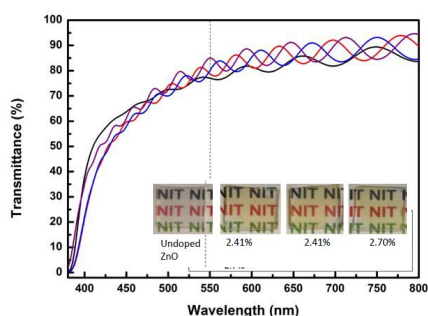


図10 酸化亜鉛系薄膜の可視光透過率

ディスプレイ素子の試作

上記の酸化亜鉛系薄膜を蛍光体に、透明フレキシブル電子源にSWCNT分散膜を用いて試作されたFEディスプレイ素子の発光の様子を図11に示す。青色の発光が明瞭に観察されていることが分かる。



図11 ディスプレイ素子の発光の様子

以上、独自のイオン照射技術を用い、基板表面上に可視光の波長以下のサイズのナノ突起群を室温形成することで、可視光透過率90%以上の高い透過率の透明フレキシブル電子放射源を実現することができた。この電子源に、酸化亜鉛系透明蛍光体膜を組み合わせることで、電界放射型透明ディスプレイを試作することができた。

参考文献:

- [1] P. Ghosh, et al., Physica Status Solidi-Rapid Research Letters 6 (2012) 184.
- [2] D. Ghosh, et al., Physica Status Solidi-Rapid Research Letters 7 (2013) 1080.
- [3] M. Z. M. Yusop, et al., ACS Nano 6 (2012) 9567.
- [4] C. Takahashi, et al., Carbon 75 (2014)

277.

- [5] Z. Zulkifli, et al., Physica Status Solidi-C, (2014) in press.
- [6] T. Nakajima, et al., Nature Mater. 7 (2008) 735.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 9件)

C. Takahashi, Y. Yaakob, M. Z. M. Yusop, G. Kalita, M. Tanemura, "Direct observation of structural change in Au-incorporated carbon nanofibers during field emission process," Carbon, 75 (2014) 277-280. 査読有, DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.002.

D. Ghosh, P. Ghosh, T. Noda, Y. Hayashi and M. Tanemura, "Highly transparent and flexible field electron emitters based on hybrid carbon nanostructure," Physica Status Solidi - Rapid Research Letters 7, No.12 (2013) 1080-1083. 査読有, DOI: 10.1002/pssr.201308169.

Z. Zulkifli, M. Subramanian, M. Z. Yusop, G. Kalita, and M. Tanemura, "Fabrication of Nanostructured ZnO Films for Transparent Field Emission Displays," Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 11NJ07-1-4. 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.52.11NJ07.

M. Z. M. Yusop, P. Ghosh, Y. Yaakob, G. Kalita, M. Sasase, Y. Hayashi, M. Tanemura, "In Situ TEM Observation of Fe-Included Carbon Nanofiber: Evolution of Structural and Electrical Properties in Field Emission Process," ACS Nano 6, No. 11 (2012) 9567-9573. 査読有, DOI: 10.1021/nn302889e.

P. Ghosh, S. Satou, T. Tsuchiya, Y. Hayashi, M. Tanemura, "Controllable Fabrication and Characterization of Conical Nanocarbon Structures on Polymer Substrate for Transparent and Flexible Field Emission Displays," Physica Status Solidi-Rapid Research Letters 6, No. 4 (2012) 184-186. 査読有, DOI: 10.1002/pssr.201206037.

M. Zamri, P. Ghosh, A. Hayashi, Y. Hayashi, M. Tanemura and M. Sasase, "Structural change of ion-induced carbon nanofibers by electron current flow," Journal of Vacuum Science and Technology B 29, No. 4 (2011) 04E103-1-4. 査読有, DOI: 10.1116/1.3591420.

〔学会発表〕(計 33 件)

Takuto Noda, "Size Control of conical Nanocarbon Structures on Transparent and Flexible Polymer Substrates by Ion Irradiation at Room Temperature," ISPlasma 2014, Mar.2-6 (2014), Aichi, Japan.

Zurita Zulkifli, "Effect of Carbon Concentrations on Transparency and Conductivity of C:ZnO Thin Films," ACSIN-12&ICSPM21, Nov.4-8 (2013), Tsukuba, Japan.

Masaki Tanemura, "Towards nanocarbon-based transparent and flexible field emission displays," 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT), June 30 -July 5 (2013), Singapore. (招待講演)

Masaki Tanemura, "Dynamic transmission electron microscopy observation of graphitization induced by electron current flow in carbon-based nanofibers," 19th International Vacuum Congress (IVC-19), Sep.9-13 (2013), Paris, France.

Masaki Tanemura, "Room-temperature fabrication of nanocarbons and their application to transparent and flexible displays," Second International Workshop on Advanced Functional Nanomaterials (SIWAN-2013), Jan.28-30 (2013), India (基調講演).

Masaki Tanemura, "Ion irradiation as a new route to the low-temperature fabrication of nanomaterials," Nanoscale Pattern Formation at Surfaces, Sept. 18-22 (2011), Madrid, Spain. (招待講演)

〔その他〕

ホームページ等

<http://tane-lab.web.nitech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

種村真幸 (TANEMURA, Masaki)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30236715

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：